

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110094

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl. C08L 75/06
C08G 18/00
C08G 18/66
C09D175/06

(21)Application number : 08-286048 (71)Applicant : NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD
(22)Date of filing : 08.10.1996 (72)Inventor : MORISHIMA TAKESHI
MURAKAMI SHUNSUKE
SASAHARA TOSHIKI
KONISHI SHIN

(54) WATER-BASE POLYURETHANE EMULSION COMPOSITION AND WATER-BASE EMULSION COATING MATERIAL OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base polyurethane coating material excellent in properties such as adhesiveness by compounding an org. polyisocyanate, an active hydrogen component contg. a specific polyester polyol, and a compd. having hydrophilic groups and active hydrogen groups.

SOLUTION: This water-base polyurethane emulsion compsn. comprises an org. polyisocyanate (A), an active hydrogen component (B) contg. a polyester polyol obtd. from a low-mol.-wt. polyol, an arom. polycarboxylic acid, and an aliph. polycarboxylic acid, and a compd. (C) having hydrophilic polar groups and active hydrogen groups. Pref. ingredient A is an alicyclic polyisocyanate (e.g. isophorone diisocyanate). Ingredient B contains a high-mol.-wt. polyester polyol obtd. by reacting ethylene glycol, etc., and ophthalic acid, etc., and a chain extender (pref. isophoronediamine) and is contained in an amt. of 3-70wt.% in the polyurethane resin. Ingredient C is derived from a polyoxyalkylene fatty acid ester, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] an aqueous polyurethane system emulsion constituent -- setting -- (**) -- the organic poly isocyanate (**) -- the aqueous polyurethane system emulsion constituent characterized by consisting of the active hydrogen radical content compound (Ha) hydrophilic-property polar group and active hydrogen radical content compound containing low-molecular polyol and the polyester polyol manufactured from aromatic polycarboxylic acids and aliphatic series polycarboxylic acid.

[Claim 2] the constituent of an aqueous polyurethane system emulsion constituent according to claim 1 -- (**) -- alicyclic group diisocyanate (**) -- the aqueous polyurethane system emulsion constituent characterized by containing the active hydrogen radical content compound (Ha) carboxylic-acid content low-molecular polyol containing the polyester polyol manufactured from the polycarboxylic acid mixture of two or more kinds of low-molecular polyol mixture, aromatic polycarboxylic acids / aliphatic series polycarboxylic acid =35 / 65 - 65/35 (weight ratio).

[Claim 3] To the constituent of claim 1 and an aqueous polyurethane system emulsion given in two (b) isophorone diisocyanate, hydrogenation xylene diisocyanate, The organic diisocyanate (b) low-molecular polyols chosen from hydrogenation diphenylmethane diisocyanate are ethylene glycol and neopentyl glycol. Aromatic polycarboxylic acids are isophthalic acid. Aliphatic series polycarboxylic acid An azelaic acid And/or, the aqueous polyurethane system emulsion constituent characterized by containing active hydrogen compound [containing the polyester polyol which is an adipic acid] (Ha) 2, 2-dimethylol-propionic-acid and/or 2, and 2-dimethylol butanoic acid.

[Claim 4] Aqueous emulsion coating characterized by using an aqueous polyurethane system emulsion according to claim 1 to 3

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the aqueous emulsion coating which used an aqueous polyurethane system emulsion constituent and this. It is related with the aqueous polyurethane system emulsion constituent which consists of the active hydrogen radical content compound and the hydrophilic polar-group content active hydrogen compound containing the organic poly isocyanate and specific polyester polyol in more detail, and the aqueous emulsion coating using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] the coating, the adhesives, and the coating agent containing an organic solvent -- the problem insurance sanitary [, such as a bad influence to the body, and a fire caused by explosion,] -- moreover, it has pollution problems, such as air pollution and water pollution. In order to improve these troubles, development of a drainage system system is performed actively in recent years. As resin for these drainage system systems, various resin, such as acrylic resin, polyurethane resin, polyester resin, and a latex, is used. Especially, since polyurethane resin is excellent in endurance, abrasion resistance, etc., the attempt applied to a drainage system system for various use applications is performed widely. For example, as for JP,61-36314,A, an aqueous polyester polyurethane resin constituent is indicated, as for JP,4-198361,A, a water-dispersion polyurethane system coating is indicated, and, as for JP,5-117358,A, water-dispersion polyurethane adhesive is indicated. Although these are drainage system polyurethane resin independent systems, in order to combine the description of each resin, the system which various resin, such as an acrylic emulsion and a polyurethane emulsion, combined is also examined.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the aqueous polyester polyurethane resin constituent given in JP,61-36314,A had bad compatibility with other resin, especially acrylic resin, there is that [no] with which JP,4-198361,A and drainage system polyurethane resin given in JP,5-117358,A fill all military requirements, such as an adhesive property, adhesion, and alkali resistance, fundamentally, and an appearance of such resin was desired.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, by using the coating which makes a principal component the aqueous polyurethane system emulsion constituent and this which consist of the active hydrogen radical content compound and the hydrophilic polar-group content active hydrogen compound containing the organic poly isocyanate and specific macromolecule polyol, this invention person etc. found out that such a conventional trouble was improvable, and resulted in this invention.

[0005] That is, this invention is following (1) - (4).

(1) an aqueous polyurethane system emulsion constituent -- setting -- (**) -- the organic poly isocyanate (**) -- the aqueous polyurethane system emulsion constituent characterized by consisting of the active hydrogen radical content compound (Ha) hydrophilic-property polar group and active hydrogen radical content compound containing low-molecular polyol and the

polyester polyol manufactured from aromatic polycarboxylic acids and aliphatic series polycarboxylic acid.

[0006] (2) the constituent of the aqueous polyurethane system emulsion of the aforementioned (1) publication -- (**) -- alicycle group diisocyanate (**) -- the aqueous polyurethane system emulsion constituent characterized by containing the active hydrogen radical content compound (Ha) carboxylic-acid content low-molecular polyol containing the polyester polyol manufactured from the polycarboxylic acid mixture of two or more kinds of low-molecular polyol mixture, aromatic polycarboxylic acids / aliphatic series polycarboxylic acid =35 / 65 - 65/35 (weight ratio).

[0007] (3) To the constituent of an aqueous polyurethane system emulsion the above (1) and given in (2) (b) isophorone diisocyanate, hydrogenation xylene diisocyanate, The organic diisocyanate (b) low-molecular polyols chosen from hydrogenation diphenylmethane diisocyanate are ethylene glycol and neopentyl glycol. Aromatic polycarboxylic acids are isophthalic acid. Aliphatic series polycarboxylic acid An azelaic acid And/or, the aqueous polyurethane system emulsion constituent characterized by containing active hydrogen compound [containing the polyester polyol which is an adipic acid] (Ha) 2, 2-dimethylol-propionic-acid and/or 2, and 2-dimethylol butanoic acid.

[0008] (4) It is the aqueous emulsion coating characterized by using an aqueous polyurethane system emulsion given [aforementioned] in (1) - (3).

[Embodiment of the Invention]

[0009] As (b) organic poly isocyanate in the aqueous polyurethane system emulsion constituent of this invention 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2 and 2'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 4-4'-diphenyletherdiisocyanate, The 2-nitrodiphenyl -4, 4'-diisocyanate, 2, and 2'-diphenyl propane -4, 4'-diisocyanate, 3 and 3'-dimethyl diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 4 and 4'-diphenylpropanediisocyanate, o-phenylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 1, 4-naphthalene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as 3 and 3'-dimethoxy diphenyl -4 and 4'-diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as lysine diisocyanate, o-xylenediisocyanate, Aromatic aliphatic series diisocyanate, such as m-xylenediisocyanate, p-xylenediisocyanate, and tetramethyl xylenediisocyanate, There is alicycle group diisocyanate, such as isophorone diisocyanate, hydrogenation toluene diisocyanate, hydrogenation xylenediisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, and hydrogenation tetramethyl xylenediisocyanate. Moreover, denaturation poly isocyanates, such as the adduct denaturation object of these organic diisocyanate, a buret denaturation object, an isocyanurate denaturation object, an uretonimine denaturation object, an urethodione denaturation object, and a carbodiimide denaturation object, can also be used. Furthermore, the poly isocyanate which are polymeric objects, such as polyphenylene polymethylene poly isocyanate and crew DOTORU en diisocyanate, can also be used. Such organic poly isocyanates can be used with independent or two or more sorts of mixture. Among such organic poly isocyanates, when weatherability etc. is taken into consideration, alicycle group poly isocyanate is desirable and isophorone diisocyanate, hydrogenation xylene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate are the most desirable especially.

[0010] The (b) active hydrogen radical content compound in the aqueous polyurethane system emulsion constituent of this invention contains the specific polyester polyol which consists of low-molecular polyol, aromatic polycarboxylic acids, and aliphatic series polycarboxylic acid. The content has the desirable amount which has introduced polyurethane resin one to 80% of the weight, and especially its 3 - 70 % of the weight is desirable.

[0011] The specific polyester polyol in this invention Number average molecular weight by 300-7,000 as low-molecular polyol Ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 2-methyl-1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, a deca methylene glycol, Neopentyl glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, 2 and 2-diethyl-1,3-propanediol, 2-n-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2, 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol, 2-ethyl -1, 3-hexandiol, 2-n

hexadecane -1, 2-ethylene glycol, the 2-n-eicosane -1, 2-ethylene glycol, 2-n-OKUTAKOSAN -1, 2-ethylene glycol, bisphenol A, Hydrogenation bisphenol A, 3-hydroxy - 2 and 2-dimethyl propyl-3-hydroxy - 2 and 2-dimethyl propionate, A glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, a sorbitol, They are independent or two or more sorts of mixture, such as hexane triol and a KUODO roll. As aromatic polycarboxylic acids They are independent or two or more sorts of mixture, such as a phthalic acid (phthalic anhydride), isophthalic acid, a terephthalic acid, and naphthalene dicarboxylic acid. As aliphatic series polycarboxylic acid It is independent or two or more sorts of mixture, such as a succinic acid, a tartaric acid, oxalic acid, a malonic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a KURUTAKON acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, and is manufactured by the well-known approach.

[0012] When compatibility with acrylic resin is taken into consideration, the polyester polyol which consists of this low-molecular polyol, aromatic polycarboxylic acids, and aliphatic series polycarboxylic acid As for low-molecular polyol, two or more kinds of mixture, aromatic polycarboxylic acids / aliphatic series polycarboxylic acid =35 / 65 - 65/35 (weight ratio) are desirable. Further Two or more kinds of mixture with which low-molecular polyol contains ethylene glycol and neopentyl glycol in the above-mentioned conditions, The polyester polyol of aromatic polycarboxylic acids which is the combination of an azelaic acid and/or an adipic acid is [isophthalic acid and aliphatic series polycarboxylic acid] desirable.

[0013] As an active hydrogen radical content compound which can be used for this invention, it divides roughly and there are macromolecule polyol and a chain elongation agent. As macromolecule polyol, there are polyester polyols other than the polyester polyol in which number average molecular weight 300-7,000 carried out point **, polyether polyol, polycarbonate polyol, polyolefine polyol, etc.

[0014] in addition, as polyester polyol which can be used for this invention the low-molecular polyol which carried out point ** -- one or more kinds, and aromatic series dicarboxylic acid and aliphatic series dicarboxylic acid -- and 1, 4-cyclohexyl dicarboxylic acid, alpha-hydro muconic acid, beta-hydro muconic acid, An alpha-butyl-alpha-ethyl glutaric acid, alpha, beta-diethyl Succin acid, It is the polyester polyol which uses one or more kinds from the polycarboxylic acid of others, such as a maleic acid, a fumaric acid, a hemi mellitin acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, and benzophenone tetracarboxylic acid, and is manufactured by the well-known approach. Moreover, the polyester polyols obtained by carrying out ring opening polymerization of the cyclic-ester compound can be used.

[0015] As polyether polyol, independent or the thing obtained by the addition polymerization reaction of two or more sorts of mixture and alkylene oxide of the compounds which have two or more active hydrogen radicals, such as the aforementioned low-molecular polyol and polyamine, is mentioned.

[0016] As polycarbonate polyol, there are low-molecular polyol which can be used for said polyester polyol, polyol obtained at a dephenolated reaction with diphenyl car baud NETO, polyol obtained at the dealcoholization reaction of said low-molecular polyol and dialkyl carbonate, for example.

[0017] As polyolefine polyol, there are hydroxyl-group content polybutadiene, hydroxyl-group content polyisoprene, hydroxyl-group content hydrogenation polybutadiene, hydroxyl-group content hydrogenation polyisoprene, hydroxyl-group content chlorinated polyethylene, hydroxyl-group content chlorination polypropylene, etc., for example.

[0018] As a chain elongation agent, there are with a molecular weight of less than 18 to 300 water, a urea, low-molecular polyols, low-molecular polyamine, and low-molecular amino alcohol. There is ethylene glycol which constitutes the polyester polyol which carried out point ** as low-molecular polyol, for example.

[0019] As low-molecular polyamine, dicarboxylic acid hydrazides, such as polyamine, such as ethylenediamine, propylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, toluene diamine, a meta-phenylenediamine, diphenyl dimetan diamine, xylylene diamine, isophorone diamine, hydrogenation tolylenediamine, hydrogenation xylene diamine, hydrogenation diphenylmethane diamine, hydrogenation tetramethyl xylene diamine, a hydrazine, and diethylenetriamine, KARUBO hydrazide, adipic-acid hydrazide, and isophthalic acid hydrazide, are mentioned.

[0020] There are monoethanolamine, diethanolamine, etc. as low-molecular amino alcohol.

[0021] When weatherability, the manufacture approach, etc. are taken into consideration among such low-molecular polyols, low-molecular polyamine, and low-molecular amino alcohol, isophorone diamine has a desirable especially desirable alicycle group amine.

[0022] The hydrophilic polar group in the aqueosity polyurethane system emulsion constituent (Ha) of this invention, and the hydrophilic polar group of an active hydrogen radical content compound It is one hydrophilic polar group of the Nonion system, an anion system, and a cation system. As a source of hydrophilic polar-group installation There are a hydrophilic polar group of the Nonion system like the Pori (oxyethylene) ether, a hydrophilic polar group of an anion system like $-\text{COOM}$ and $-\text{SO}_3\text{M}$ (M shows alkali metal, ammonium, and an organic amine), and a hydrophilic polar group of a cation system like the 4th class ammonium.

[0023] As a nonionic source of hydrophilic polar-group installation, the Pori (oxy-alkylene) ether, polyoxyalkylene fatty acid ester, etc. containing one or more active hydrogen radicals are mentioned. As an active hydrogen radical content compound used for manufacture of the Pori (oxy-alkylene) ether as an initiator, a methanol, n-butanol, a cyclohexanol, a phenol, ethylene glycol, propylene glycol, an aniline, trimethylol propane, a glycerol, etc. are mentioned. Among these, when distributed stability is taken into consideration, since molecular weight like a methanol, ethanol, and ethylene glycol becomes higher [a hydrophilic property / what uses smaller alcohol], it is desirable. Moreover, as a fatty acid used for manufacture of polyoxyalkylene fatty acid ester, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, etc. are mentioned. Among these, when distributed stability is taken into consideration, since it becomes higher [a hydrophilic property / what uses lower fatty acid], it is desirable. Moreover, generally the mixed alkylene oxide chain which contains an ethyleneoxide unit at least 70% or more preferably especially 5-50 pure ethyleneoxide chains and/or in [all] an alkylene oxide unit is sufficient as 3-90 polyether chains which exist in this polyalkylene ether alcohol, polyoxyalkylene fatty acid ester, etc.

[0024] The anionic source of hydrophilic polar-group installation consists of the organic acids and neutralizer which have one or more active hydrogen radicals. As organic acids, an alpha-oxy-propionic acid, malic acid, tartaric acid, epsilon-oxy-propane - 1, 2, 3-tricarboxylic acid, hydroxyacetic acid, alpha-hydroxybutyric acid, hydroxy stearin acid, a ricinoleic acid, a RISHINO elaidic acid, Oleic acid, ricinoleic acids, such as a RISHINO steer roll acid, a salicylic acid, and mandelic acid, The hydroxyfatty acid which hydroxylated unsaturated fatty acid, such as linolic acid, A glutamine, an asparagine, a lysine, a diamino propionic acid, an ornithine, Diamine mold amino acid, such as a diamino benzoic acid and a diaminobenzene sulfonic acid, A glycine, an alanine, glutamic acid, a taurine, aminocaproic acid, Monoamine mold amino acid, such as an aminobenzoic acid, amino isophthalic acid, and sulfamic acid etc., Or 2 and 2-dimethylol-propionic-acid, 2, and 2-dimethylol butanoic acid, Carboxylic-acid content polyols, such as 2 and 2-dimethylol butanoic acid, 2, and 2-dimethylol valeric acid, The polyester polyol using iminodiacetate, and the addition product of glycidol and 5-hydroxy sulfoisophtharate, The ester interchange object of the poly caprolactone polyol, polyester polyol or polycarbonate polyol which made carboxylic-acid content polyol the initiator, and carboxylic-acid content polyol is mentioned. Moreover, the half ester mixture and half amide mixture containing polyols mentioned above, such as giant-molecule polyol and low-molecular polyol, polyamine, and the carboxyl group which a polycarboxylic acid anhydride is made to react and is obtained are also usable. Since two carboxylic acids generate especially when polyol is made to add to acid anhydrides, such as pyromellitic dianhydride, a hydrophilic polar group can be introduced in the chain of polyester polyol. A phosphoric acid etc. is mentioned as other anionic hydrophilic groups.

[0025] As a neutralizer, ammonia, ethylamine, a trimethylamine, triethylamine, A triisopropyl amine, tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyl diethanolamine, Monoethanolamine, dimethylethanolamine, diethyl ethanolamine, Although the inorganic alkali of alkali metal, such as organic amines, such as a morpholine, N-methyl morpholine, and 2-amino-2-ethyl-1-propanol, a lithium, a potassium, and sodium, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide is mentioned In order to raise the weatherability and the water resisting property after desiccation, the volatile high thing easily dissociated with heat is desirable, and ammonia, a

trimethylamine, and triethylamine are desirable. Moreover, even respectively independent or two or more sorts of mixture can be used for these organic acids and a neutralizer.

[0026] The source of cationic polar-group installation is chosen from the tertiary amine containing an isocyanate radical and one or more active hydrogen radicals which can react, an inorganic acid and an organic acid, and the 4th class-sized agent. They are N-alkyl diethanolamine [which has an alkyl chain with larger N-methyldiethanolamine, N-ethyl diethanolamine, or carbon number than 2 as tertiary amine], N-phenyl diethanolamine, N-phenyl dipropanolamine, N-methyl diisopropanolamine, N, and N'-dihydroxyethyl piperazine, triethanolamine, tris isopropanolamine, N, and N'-dimethylethanolamine, and an N-methyl-screw. -(3-aminopropyl)- They are an amine and an N-methyl-screw. -(2-aminopropyl)- An amine etc. is mentioned.

[0027] As inorganic and an organic acid, a hydrochloric acid, an acetic acid, a lactic acid, a cyanoacetic acid, phosphoric acid, a sulfuric acid, etc. are mentioned. as the 4th class-sized agent -- a dimethyl sulfate, a benzyl chloride, a bromoacetamide, a chloro acetamide or an ethyl bromide, and bromination -- alkyl halides, such as propyl and a n-butyl bromide, are mentioned. Moreover, cationic compounds, such as a primary amine salt, a secondary amine salt, a tertiary amine salt, and pyridinium salt, are mentioned as other cationic hydrophilic-property polar-group content compounds.

[0028] Moreover, amphoteric compounds, such as a reactant of tertiary amine content polyol and sulfobetaine, can also be used.

[0029] Among said sources of hydrophilic polar-group installation, when weatherability, a manufacturing method, etc. are taken into consideration, the combination of the carboxylic-acid content low-molecular polyol which is the hydrophilic polar group of an anion system, and the neutralizer of an amine system is desirable, and 2 and 2-dimethylol-propionic-acid and/or 2, and 2-dimethylol butanoic acid and the combination of triethylamine are especially desirable.

[0030] Although finally introduced into polyurethane resin in the form of a salt, the hydrophilic polar group of anionic [said] and a cation system may be introduced into resin, after neutralizing, and after introducing a polar group into resin, it may be neutralized.

[0031] The amount of hydrophilic polar-group installation of 0.1 - 40 % of the weight, an anion system, or a cation system has [the amount of hydrophilic polar-group installation of the Nonion system] good 0.1 - 1.0 mmol/g in polyurethane resin, and a desirable amount is 0.2 - 0.8 mmol/g in an anion system and a cation system one to 30% of the weight by the Nonion system. When each amount of hydrophilic polar-group installation is under a minimum, the moisture powder stability of polyurethane system resin worsens. Moreover, when the amount of hydrophilic polar-group installation exceeds an upper limit, the water resisting property of a paint film worsens.

[0032] A reaction halt agent may be used for the aqueous polyurethane system emulsion constituent of this invention if needed. Specifically, there are monoamines of the 1st class and the 2nd class like the monoalcohol like a methanol, ethanol, and propanol, ethylamine, a butylamine, diethylamine, and dibutyl amine and amino alcohol which carried out point ** as a reaction halt agent.

[0033] It can manufacture by well-known approaches, such as the prepolymer method to which an active hydrogen compound is made to react after that, by an isocyanate radical being superfluous, making an one-shot process, and the active hydrogen compound and organic diisocyanate which are made to react as the manufacture approach of the aqueous polyurethane system emulsion constituent of this invention in the ambient atmosphere where the account content compound of active hydrogen is superfluous react, and compounding the isocyanate radical end prepolymer. Moreover, it is obtained after emulsification also by the approach to which the account content compound of active hydrogen is made to react at the same time it may carry out after [composition] moisture powder of the resin and emulsifies an isocyanate radical end prepolymer. It is more desirable to remove after manufacture, to have remained, when an organic solvent is used, but to remove, when insurance health etc. is taken into consideration.

[0034] When using an organic solvent, as an organic solvent which can be used Toluene, a xylene, SUWAZO-RU (COSMO OIL aromatic series system hydrocarbon solvent), Aromatic

solvents, such as Solvesso (aromatic series system hydrocarbon solvent made from Exxon chemistry), Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, Alcohols solvents, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, Ester solvents, such as ethyl acetate, butyl acetate, and isobutyl acetate, ethylene glycol ethyl ether acetate, Ethers solvents, such as glycol-ether-ester system solvents, such as propylene glycol methyl ether acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, and ethyl-3-ethoxy propionate, a tetrahydrofuran, and dioxane, are mentioned. said solvent -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0035] In the case of an one-shot process, in a mole ratio, the ratio of an isocyanate radical / active hydrogen radical is 0.5 to less than one, and is 0.7 to less than one preferably. Since the case of less than 0.5 has the too small molecular weight of polyurethane resin, endurance is missing. In case resin is compounded, gelation becomes easy for the case of one or more to take place.

[0036] In the case of the prepolymer method, the ratios of the isocyanate radical / active hydrogen radical at the time of prepolymer composition are 1.1-5.0, and are 1.1-4.0 preferably. The molecular weight of a prepolymer becomes large too much, and since viscosity is too large, the case of less than 1.1 stops being able to progress to a subsequent reaction process easily. When exceeding 5.0, it becomes lacking in an adhesive property.

[0037] As the isocyanate radical content prepolymer used for this invention, and a reaction catalyst at the time of compounding polyurethane resin, the so-called well-known urethane-ized catalyst can be used. Specifically, organic amines, the salts of those, etc., such as organometallic compounds, such as dibutyltin dilaurate, and triethylenediamine, are mentioned.

[0038] The additive and assistant which are commonly used by the drainage system system if needed can be used for the aqueosity polyurethane system emulsion constituent of this invention. For example, a pigment, an antiblocking agent, a distributed stabilizer, a viscosity modifier, a leveling agent, an antigelling agent, light stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, inorganic and an organic bulking agent, a plasticizer, lubricant, an antistatic agent, reinforcing materials, a catalyst, etc. can be added.

[0039] The emulsion of another resin system can be blended and used for the polyurethane system emulsion constituent of this invention. For example, they are an acrylic emulsion, a polyester emulsion, a polyolefine emulsion, a latex, etc.

[0040] The aqueosity emulsion coating of this invention teaches a pigment and a color to the aqueosity polyurethane system emulsion constituent of this invention, blends additives, such as an organic solvent like the isopropanol for the water for solid content or viscosity control, and surface-tension adjustment, or an N-methyl-pyrrolidone, an antiblocking agent, a distributed stabilizer, a thixotropy agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a defoaming agent, a thickener, a dispersant, a surface active agent, a catalyst, a filler, lubricant, an antistatic agent, and a plasticizer, and is obtained using a ball mill, SANDOGURAINDOMIRU, etc. The obtained coating is applied using the brush, a spray, etc. In addition, a curing agent may be added and used just before spreading if needed. As a concrete curing agent, there are Aquanate -100 made from a Japanese polyurethane industry and a curing agent of a poly isocyanate system like -200 grade.

[0041]

[Effect of the Invention] As for the aqueosity polyurethane system emulsion constituent of this invention, and the coating using this, adhesion, alkali resistance, compatibility with other resin, etc. demonstrated the outstanding engine performance by using specific polyester polyol. Moreover, the coating using this aqueosity polyurethane system emulsion constituent had a paint film appearance, good flexibility, etc.

[0042]

[Example] Next, although the example and the example of a comparison of this invention are explained to a detail, this invention is not limited to these examples. Especially, as long as there is no notice, the "weight section" and "% of the weight" are meant the "section" in an example, and "%", respectively.

[0043] [The synthetic example of polyester polyol]

Taught the ethylene glycol 28 section, the neopentyl glycol 416 section, the azelaic-acid 371 section, and the isophthalic acid 327 section, and are whenever [reduced pressure / of 2 - 10mmHg] at 200 more degrees C, it was made to react to the reactor which synthetic example 1 agitator, a thermometer, N2 seal tubing, and a condensor attached after a 5-hour reaction at 180 degrees C, and polyester polyol PES-1 of hydroxyl value 55.6 mgKOH/g and acid-number 0.5 mgKOH/g was obtained.

[0044] Polyester polyol PES-2-5 were manufactured by the same approach as the synthetic examples 2 and 3 and one to example of synthetic comparison 3 example 1. The raw material and spec. which were used are shown in Table 1.

[0045]

[Table 1]

		合成実施例			合成比較例	
		1	2	3	1	2
低分子ポリオール (部)	E G	28	30	98	—	170
	N P G	416	452	164	—	284
	B D	—	—	—	487	—
	H D	—	—	186	—	—
ジカルボン酸 (部)	A z A	371	—	199	—	—
	A A	—	316	154	—	725
	i P A	327	359	351	708	—
△水(部)		△142	△157	△152	△195	△179
酸価(mgKOH/g)		0.5	0.8	0.6	0.9	0.2
水酸基価(mgKOH/g)		55.6	55.8	111.6	55.2	112.0
粘度(cP/75°C)		6,800	14,000	2,200	740	500
ポリエステルポリオール		PES-1	PES-2	PES-3	PES-4	PES-5

[0046] It sets to Table 1 and is EG. : Ethylene glycol NPG: Neopentyl glycol BD : 1,4-butanediol HD : 1,6-hexanediol AzA: Azelaic-acid AA : Adipic-acid iPA:isophthalic-acid ** : Shift out of the system of reaction (in this case, dehydration).

[0047] [The synthetic example of an aqueous polyurethane emulsion]

The 343 sections and isophorone diisocyanate (it is called IPDI for short) were reacted in the 126 sections, and dibutyltin dilaurate (it is called DBTDL for short) was made for PES-1 to react to the reactor which example 1 agitator, a thermometer, N2 seal tubing, and a condensor attached at 0.03 section preparation and 80 degrees C for 2 hours. Subsequently, after cooling this reaction mixture to 50 degrees C, the 23.5 sections and triethylamine were added for 2 and 2-dimethylol propionic acid, the 194 sections were added for the 17.7 sections and an acetone, and it was made to react for 3 hours. Furthermore, add the 216 sections for an acetone to this reaction mixture, and it cools to 30 degrees C. The 35.4 sections and monoethanolamine (it is called MEA for short) The 1.34 sections, [isophorone diamine (it is called IPDA for short)] The 102 sections and water added the mixed liquor which consists of the 777 sections, and isopropyl alcohol (it is called IPA for short) carried out high-speed stirring, distilled an acetone and IPA out of this liquid, and obtained 40.5% of solid content, viscosity 80cP / aqueous polyurethane emulsion constituent PU-1 [25-degree C].

[0048] The 347 sections and hydrogenation xylenediisocyanate were taught for PES-2, the 0.03 sections were taught to the same reactor as example 2 example 1 for the 68.0 sections and DBTDL, and it was made to react to it at 80 degrees C for 2 hours. Subsequently, this reaction mixture was cooled to 50 degrees C, the 13.0 sections and triethylamine were added for 2 and 2-dimethylol butanoic acid, the 175 sections were added for 8, the 85 sections, and an acetone, and it was made to react for 3 hours. After adding the acetone 172 section to this reaction

mixture furthermore and cooling to 30 degrees C, the mixed liquor which the 14.2 sections and MEA become [IPDA] and the 86.8 sections and water become [the 0.535 sections and IPA] from the 655 sections was added, high-speed stirring was carried out, an acetone and IPA were distilled out of this liquid, and 42.0% of solid content, viscosity 900cP / aqueosity polyurethane emulsion constituent PU-2 [25-degree C] were obtained.

[0049] The 179 sections and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate were taught for PES-3, the 0.02 sections were taught to the same reactor as example 3 example 1 for the 174 sections and DBTDL, and it was made to react to it at 80 degrees C for 2 hours. Subsequently, this reaction mixture was cooled to 50 degrees C, the 35.2 sections were added for 2 and 2-dimethylol propionic acid, the 26.6 sections and the acetone 140 section were added for triethylamine, and it was made to react for 3 hours. After adding the acetone 187 section to this reaction mixture furthermore and cooling to 30 degrees C, the mixed liquor which the 45.5 sections and MEA become [hydrogenation diphenylmethane diamine], and the 81.7 sections and water become [the 1.39 sections and IPA] from the 989 sections was added, high-speed stirring was carried out, an acetone and IPA were distilled out of this liquid, and 29.7% of solid content, viscosity 2000cP / aqueosity polyurethane emulsion constituent PU-3 [25-degree C] were obtained.

[0050] the same reactor as example 4 example 1 -- PES-1 -- the 153 sections and an acetone were prepared for the 14.8 sections and IPDI, the 0.02 sections were prepared for the 145 sections and DBTDL, and the 196 sections and neopentyl glycol were made for 52.0 sections, 2, and 2-dimethylol butanoic acid to react at 50 degrees C for 10 hours. Subsequently, after adding the 10.1 sections for triethylamine and adding the 209 sections for an acetone to this reaction mixture, the water 960 section was added, high-speed stirring was carried out, the acetone was distilled out of this liquid, and 30.2% of solid content, viscosity 800cP / aqueosity polyurethane emulsion constituent PU-4 [25-degree C] were obtained.

[0051] 345 sections, 2, and 4-toluene diisocyanate was taught for PES-4, the 0.03 sections were taught to the same reactor as example of comparison 1 example 1 for the 70.1 sections and DBTDL, and it was made to react to it at 80 degrees C for 1 hour. Subsequently, after cooling this reaction mixture to 50 degrees C, the 23.5 sections were added for 2 and 2-dimethylol propionic acid, the 170 sections were added for the acetone, and it was made to react for 3 hours. Furthermore, the triethylamine 17.7 section and the acetone 174 section were added to this reaction mixture, and it cooled to 30 degrees C, and the mixed liquor which the 8.49 sections and MEA become [IPDA] and the 86.0 sections and water become [the 0.320 sections and IPA] from the 654 sections was added, high-speed stirring was carried out, an acetone and IPA were distilled out of this liquid, and 39.8% of solid content, viscosity 1000cP / aqueosity polyurethane emulsion constituent PU-5 [25-degree C] were obtained.

[0052] the same reactor as example of comparison 2 example 1 -- PES-5 -- the 166 sections and an acetone were prepared for the 33.0 sections and IPDI, the 0.05 sections were prepared for the 340 sections and DBTDL, and 26.0 sections, 2, and 2-dimethylol propionic acid was made for the 249 sections and neopentyl glycol to react at 50 degrees C for 10 hours. Subsequently, after adding the 25.2 sections for triethylamine and adding the 85 sections for an acetone to this reaction mixture, the water 1167 section was added, high-speed stirring was carried out, the acetone was distilled out of this liquid, and 30.1% of solid content, viscosity 500cP / aqueosity polyurethane emulsion constituent PU-6 [25-degree C] were obtained.

[0053] The 346 sections and IPDI were taught for the polyoxypropylene glycol (hydroxyl value 56.1), the 0.03 sections were taught to the same reactor as example of comparison 3 example 1 for the 76.2 sections and DBTDL, and it was made to react to it at 80 degrees C for 2 hours. Subsequently, after cooling this reaction mixture to 50 degrees C, the 23.5 sections and triethylamine were added for 2 and 2-dimethylol propionic acid, the 174 sections were added for the 17.7 sections and an acetone, and it was made to react for 3 hours. Furthermore, the 181 sections were added for the acetone to this reaction mixture, and it cooled to 30 degrees C, and the mixed liquor which the 14.2 sections and MEA become [IPDA] and the 88.6 sections and water become [the 0.535 sections and IPA] from the 673 sections was added, high-speed stirring was carried out, an acetone and IPA were distilled out of this liquid, and 40.3% of solid

content, viscosity 200cP / aqueosity polyurethane emulsion constituent PU-7 [25-degree C] were obtained.

[0054] The raw material used for examples 1-4 and PU-1-7 which were obtained example of comparison 1-3, and a result are shown in Tables 2 and 3.

[0055]

[Table 2]

		実施例			
		1	2	3	4
特定ポリエス	PES-1	343	—	—	196
テルポリオール (部)	PES-2	—	347	—	—
	PES-3	—	—	179	—
有機ポリ	IPDI	126	—	—	153
イソシアネート (部)	H ₆ XDI	—	68	—	—
	H ₁₂ MDI	—	—	174	—
DBTDL (部)		0.03	0.03	0.02	0.02
親水性極性基及 び活性水素基含 有化合物 (部)	DMPA	23.5	—	35.2	—
	DMBA	—	13.0	—	14.8
活性水素基 含有化合物 (部)	NPG	—	—	—	52.0
	IPDA	35.4	14.2	—	—
	H ₁₂ MDA	—	—	45.5	—
	MEA	1.34	0.535	1.39	—
TEA (部)		17.7	8.85	26.6	10.1
アセトン (部)		410	347	327	354
IPA (部)		102	86.8	81.7	—
水 (部)		777	855	989	960
△アセトン (部)		△410	△347	△327	△354
△IPA (部)		△102	△86.8	△81.7	—
固形分 (%)		40.5	42.0	29.7	30.2
粘度 (cP/25℃)		80	900	2,000	800
水性ポリウレタン系 エマルジョン組成物		PU-1	PU-2	PU-3	PU-4

[0056]

[Table 3]

		比較例		
		1	2	3
ポリオール (部)	PES-4	845	—	—
	PES-5	—	249	—
	PPG-2000	—	—	346
有機ポリ イソシアネート (部)	TDI	70.1	—	—
	IPDI	—	166	78.2
DBTDL (部)		0.03	0.05	0.03
親水性極性基及 び活性水素基含 有化合物 (部)	DMPA	23.5	33.0	23.5
活性水素基 含有化合物 (部)	NPG	—	26.0	—
	IPDA	8.49	—	14.2
	MEA	0.320	—	0.535
TEA (部)		17.7	25.2	17.7
アセトン (部)		344	425	355
IPA (部)		88.0	—	88.6
水 (部)		654	1116	673
△アセトン (部)		△344	△425	△355
△IPA (部)		△88.0	—	△88.6
固形分 (%)		39.8	30.1	40.3
粘度 (cP/25℃)		1.000	500	200
水性ポリウレタン系 エマルジョン組成物		PU-5	PU-6	PU-7

[0057] In Tables 2 and 3 IPDI : Isophorone diisocyanate H6XDI : Hydrogenation xylene diisocyanate H12MDI : Hydrogenation diphenylmethane diisocyanate DBTDL : Dibutyltin dilaurate DMPA : Dimethylol propionic acid DMBA : Dimethylol butanoic acid NPG : Neopentyl glycol IPDA : Isophorone diamine H12MDA : Hydrogenation diphenylmethane diamine MEA : Monoethanolamine TEA : Triethylamine IPA : Isopropyl-alcohol ** : Shift out of the system of reaction (in this case, desolventization).

PPG-2000: Polyoxypolypropylene glycol (number average molecular weight about 2000) TDI : 2, 4-tolylene diisocyanate [0058] [Paint film creation]

The 100 sections and the N-methyl-pyrrolidone 8 section were blended for example 5PU-1, and the clear coating was prepared. Using this coating, it painted so that it might become dry paint films 30-40micro to a white mild steel plate by the bar coating machine. After paint, it put at the room temperature further for 20 minutes by 80 degrees C for 5 hours, and the paint sample was created.

[0059] PU-2-7 were used instead of examples 6-8 and example of comparison 4-6PU-1, and the clear coating was prepared. The paint sample was created for these coatings by the same approach as an example 5.

[0060] The flexibility of the paint film in examples 5-8 and the examples 4-6 of a comparison and alkali resistance were evaluated. The hot-cold repeat trial estimated flexibility (the trial which leaves a paint film at 50 degrees C in -20 degrees C for 1 hour for 1 hour is made into 1 cycle, and the paint film appearance after 10 cycles is evaluated). A test piece is dipped in a 0.1-N sodium-hydroxide water solution, and is put at a room temperature by this condition for 24 hours, and alkali resistance is JIS. The cross cut adhesion test of K-5400 estimated. Evaluation of the paint film of examples 5-8 and the examples 4-6 of a comparison is shown in Table 4.

[0061]

[Table 4]

			柔軟性	耐アルカリ性
実施例	1	PU-1	○	8
	2	PU-2	○	8
	3	PU-3	○	8
	4	PU-4	○	10
比較例	1	PU-5	×	8
	2	PU-6	○	4
	3	PU-7	○	2

[0062] Compatibility] with resin besides [

Application example 1 Acronal It is KYOWA Norian to what was mixed to YJ-2730D(acrylic emulsion, Mitsubishi Chemical BASF make)/PU-1=100 / 10 (solid content scaling ratio). Ten sections M (product made from film formation assistant consonance fermentation industry) was added to total solids. The film with a thickness of 100micro (dry) was created using this mixed emulsion. Cast conditions are room temperature x10 +80-degree-Cx 30-minute + room temperature x two days. [per minute] It is JIS about the obtained cast film. It pierced to the No. 2 dumbbell of K-6301 publication, and considered as the test piece.

[0063] PU-2-7 are used instead of the application examples 2-4 and example of application comparison 1-3PU-1, a cast film is created, and it is JIS. It pierced to the No. 4 dumbbell of K-6301 publication, and considered as the test piece.

[0064] The obtained test piece performed the tensile test in a part for 200mm/in tension rate, and measured elongation. (The compatibility of polyurethane system resin and acrylic resin becomes so good that there is elongation.) An elongation measurement result is shown in Table 5.

[0065]

[Table 5]

			伸び (%)
応用実施例	1	PU-1	300
	2	PU-2	350
	3	PU-3	250
	4	PU-4	350
応用比較例	1	PU-5	150
	2	PU-6	150
	3	PU-7	100

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110094

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	F I	
C 0 8 L 75/06			C 0 8 L 75/06	
C 0 8 G 18/00			C 0 8 G 18/00	C
18/66			18/66	D
C 0 9 D 175/06			C 0 9 D 175/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-286048		(71) 出願人	000230135
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 10月 8 日			日本ポリウレタン工業株式会社
				東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
			(72) 発明者	森島 剛
				神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14
			(72) 発明者	村上 俊介
				神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37
			(72) 発明者	笹原 俊昭
				神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-42-16
			(72) 発明者	小西 伸
				神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物及びこれを用いた水性エマルジョン塗料

(57) 【要約】

【課題】 接着性、密着性、耐アルカリ性、他樹脂との相溶性等が良好な水性ポリウレタンエマルジョン組成物、及び、塗膜外観、柔軟性等に優れた水性エマルジョン塗料を提供する。

【解決手段】 特定のポリエステルポリオールを用いることにより得られる水性ポリウレタン系エマルジョン組成物は、接着性、密着性、耐アルカリ性、他樹脂との相溶性等に優れたものとなった。また、この水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を用いた塗料は、塗膜外観、柔軟性等が良好であった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物において、

(イ) 有機ポリイソシアネート

(ロ) 低分子ポリオールと、芳香族ポリカルボン酸及び脂肪族ポリカルボン酸から製造されるポリエステルポリオールを含有する活性水素基含有化合物

(ハ) 親水性極性基及び活性水素基含有化合物からなることを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

【請求項2】 請求項1記載の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物の構成成分に、

(イ) 脂環族ジイソシアネート

(ロ) 2種類以上の低分子ポリオール混合物と芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝35／65～65／35（重量比）のポリカルボン酸混合物から製造されるポリエステルポリオールを含有する活性水素基含有化合物

(ハ) カルボン酸含有低分子ポリオールを含有することを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

【請求項3】 請求項1及び2記載の水性ポリウレタン系エマルジョンの構成成分に、

(イ) イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートから選択される有機ジイソシアネート

(ロ) 低分子ポリオールがエチレングリコール及びネオペンチルグリコールであり、芳香族ポリカルボン酸がイソフタル酸であり、脂肪族ポリカルボン酸がアゼライン酸及び／又はアジピン酸であるポリエステルポリオールを含有する活性水素化合物

(ハ) 2, 2-ジメチロールプロピオン酸及び／又は2, 2-ジメチロールブタン酸を含有することを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

【請求項4】 請求項1～3記載の水性ポリウレタン系エマルジョンを用いることを特徴とする水性エマルジョン塗料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性ポリウレタン系エマルジョン組成物及びこれを用いた水性エマルジョン塗料に関する。さらに詳しくは、有機ポリイソシアネート、特定のポリエステルポリオールを含有する活性水素基含有化合物、親水性極性基含有活性水素化合物からなる水性ポリウレタン系エマルジョン組成物及びこれを用いる水性エマルジョン塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機溶剤を含有する塗料、接着剤及びコーティング剤は、人体への悪影響、爆発火災等の安全衛

生上の問題や、また、大気汚染、水質汚濁等の公害問題を有する。これらの問題点を改善するため、近年水系システムの開発が活発に行われている。この水系システム用の樹脂としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ラテックス等様々な樹脂が用いられている。中でもポリウレタン樹脂は、耐久性、耐磨耗性等に優れているため、様々な使用用途で水系システムに応用する試みが広く行われている。例えば、特開昭61-36314号公報は水性ポリエステルウレタン樹脂組成物が開示され、特開平4-198361号公報は水分散性ポリウレタン系塗料が開示され、特開平5-117358号公報は水分散性ポリウレタン系接着剤が開示されている。これらは、水系ポリウレタン樹脂単独系であるが、各樹脂の特徴を組み合わせるため、アクリルエマルジョンとポリウレタンエマルジョン等、様々な樹脂の組み合わせた系も検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開昭61-36314号公報記載の水性ポリエステルウレタン樹脂組成物は、他樹脂、特にアクリル樹脂との相溶性が悪く、特開平4-198361号公報及び特開平5-117358号公報記載の水系ポリウレタン樹脂は、基本的に接着性、密着性、耐アルカリ性等、全ての要求性能を満たすものではなく、このような樹脂の出現が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は鋭意検討した結果、有機ポリイソシアネート、特定の高分子ポリオールを含有する活性水素基含有化合物、親水性極性基含有活性水素化合物からなる水性ポリウレタン系エマルジョン組成物及びこれを主成分とする塗料を使用することにより、このような従来の問題点が改善できることを見だし、本発明に至った。

【0005】 すなわち、本発明は次の(1)～(4)である。

(1) 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物において、

(イ) 有機ポリイソシアネート

(ロ) 低分子ポリオールと、芳香族ポリカルボン酸及び脂肪族ポリカルボン酸から製造されるポリエステルポリオールを含有する活性水素基含有化合物

(ハ) 親水性極性基及び活性水素基含有化合物からなることを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

【0006】 (2) 前記(1)記載の水性ポリウレタン系エマルジョンの構成成分に、

(イ) 脂環族ジイソシアネート

(ロ) 2種類以上の低分子ポリオール混合物と芳香族ポリカルボン酸／脂肪族ポリカルボン酸＝35／65～65／35（重量比）のポリカルボン酸混合物から製造さ

れるポリエステルポリオールを含有する活性水素基含有化合物

(ハ) カルボン酸含有低分子ポリオールを含有することを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

【0007】(3) 前記(1)及び(2)記載の水性ポリウレタン系エマルジョンの構成成分に、

(イ) イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートから選択される有機ジイソシアネート

(ロ) 低分子ポリオールがエチレングリコール及びネオペンチルグリコールであり、芳香族ポリカルボン酸がイソフタル酸であり、脂肪族ポリカルボン酸がアゼライン酸及び/又はアジピン酸であるポリエステルポリオールを含有する活性水素化合物

(ハ) 2, 2-ジメチロールプロピオン酸及び/又は2, 2-ジメチロールブタン酸を含有することを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

【0008】(4) 前記(1)～(3)記載の水性ポリウレタン系エマルジョンを用いることを特徴とする水性エマルジョン塗料である。

【発明の実施の形態】

【0009】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物における(イ)有機ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トルエンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。また、これら有機ジイソシアネートのアダクト変性体、ビュレット変性体、

イソシアヌレート変性体、ウレトニイミン変性体、ウレトジオン変性体、カルボジイミド変性体等の変性ポリイソシアネートも使用できる。さらに、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトルエンジイソシアネート等のような、ポリメリック体であるポリイソシアネートも使用できる。これらの有機ポリイソシアネートは単独または2種以上の混合物で使用することができる。これらの有機ポリイソシアネートのうちで、耐候性等を考慮した場合は、脂環族ポリイソシアネートが好ましく、特に、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートが最も好ましい。

【0010】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物における(ロ)活性水素基含有化合物は、低分子ポリオールと芳香族ポリカルボン酸及び脂肪族ポリカルボン酸からなる特定のポリエステルポリオールを含有する。その含有量は、ポリウレタン樹脂の1～80重量%導入している量が好ましく、3～70重量%が特に好ましい。

【0011】本発明における特定のポリエステルポリオールは、数平均分子量が300～7,000で、低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-n-ヘキサデカン-1, 2-エチレングリコール、2-n-エイコサン-1, 2-エチレングリコール、2-n-オクタコサン-1, 2-エチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオネート、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ヘキサントリオール、クオドロール等の単独又は二種以上の混合物であり、芳香族ポリカルボン酸としては、フタル酸(無水フタル酸)、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の単独又は二種以上の混合物であり、脂肪族ポリカルボン酸としては、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の単独又は二種以上の混合物であり、公知の方法によって製造される。

【0012】アクリル樹脂との相溶性を考慮した場合、この低分子ポリオールと芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリカルボン酸からなるポリエステルポリオールは、低分子ポリオールは2種類以上の混合物と芳香族ポリカルボン酸/脂肪族ポリカルボン酸=35/65~65/35(重量比)が好ましく、さらには、前述の条件に低分子ポリオールは、エチレングリコール及びネオペンチルグリコールを含む2種類以上の混合物と、芳香族ポリカルボン酸はイソフタル酸、脂肪族ポリカルボン酸はアゼライン酸及び/又はアジピン酸という組み合わせであるポリエステルポリオールが好ましい。

【0013】本発明に用いることのできる活性水素基含有化合物としては、大別して高分子ポリオール及び鎖延長剤がある。高分子ポリオールとしては、数平均分子量300~7,000の先述したポリエステルポリオール以外のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等がある。

【0014】その他、本発明に使用できるポリエステルポリオールとしては、先述した低分子ポリオールを1種類以上と、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α 、 β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸、ヘミメリチン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等のようなその他のポリカルボン酸から1種類以上用いて公知の方法によって製造されるポリエステルポリオールである。また、環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール類も使用できる。

【0015】ポリエーテルポリオールとしては、前記の低分子ポリオールやポリアミン類等の活性水素基を2個以上有する化合物類の単独又は2種以上の混合物とアルキレンオキサイドとの付加重合反応によって得られたものが挙げられる。

【0016】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、前記ポリエステルポリオールに使用できる低分子ポリオールと、ジフェニルカーボネートとの脱フェノール反応で得られるポリオールや、前記低分子ポリオールとジアルキルカーボネートとの脱アルコール反応で得られるポリオール等がある。

【0017】ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、水酸基含有ポリブタジエン、水酸基含有ポリイソブレン、水酸基含有水素添加ポリブタジエン、水酸基含有水素添加ポリイソブレン、水酸基含有塩素化ポリエチレン、水酸基含有塩素化ポリプロピレン等がある。

【0018】鎖延長剤としては分子量18~300未満の水、尿素、低分子ポリオール類、低分子ポリアミン類、低分子アミノアルコール類等がある。低分子ポリオールとしては、例えば、先述したポリエステルポリオー

ルを構成するエチレングリコール等がある。

【0019】低分子ポリアミン類としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルジメタンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、水素添加トリレンジアミン、水素添加キシリレンジアミン、水素添加ジフェニルメタンジアミン、水素添加テトラメチルキシリレンジアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン等のポリアミンやカルボヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のジカルボン酸ヒドラジドが挙げられる。

【0020】低分子アミノアルコール類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等がある。

【0021】これらの低分子ポリオール、低分子ポリアミン、低分子アミノアルコールのうちで、耐候性、製造方法等を考慮した場合、脂環族アミンが好ましく、特に好ましいのはイソホロンジアミンである。

【0022】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物における(ハ)親水性極性基及び活性水素基含有化合物の親水性極性基は、ノニオン系、アニオン系、カチオン系のいずれかの親水性極性基であり、親水性極性基導入源としては、ポリ(オキシエチレン)エーテルのようなノニオン系の親水性極性基や、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ (Mはアルカリ金属、アンモニウム基、有機アミンを示す)のようなアニオン系の親水性極性基、4級アンモニウムのようなカチオン系の親水性極性基がある。

【0023】ノニオン性の親水性極性基導入源としては、活性水素基を1個以上含有するポリ(オキシアルキレン)エーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル等が挙げられる。ポリ(オキシアルキレン)エーテルの製造に開始剤として用いられる活性水素基含有化合物としては、メタノール、n-ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アニリン、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。これらのうちでは、分散安定性を考慮した場合、メタノール、エタノール、エチレングリコールのような分子量がより小さいアルコールを用いるほうが親水性がより高いものとなるため好ましい。また、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルの製造に用いられる脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸などが挙げられる。これらのうちでは、分散安定性を考慮した場合、低級脂肪酸を用いるほうが親水性がより高いものとなるため好ましい。また、該ポリアルキレンエーテルアルコール、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルなどに存在するポリエーテル鎖は、一般には3~90個、特に好ましくは5~50個の純粋なエチレンオキサイド鎖及び/又は全アルキレンオキサイドユニット中でエチレンオキサイドユニットを少なくとも70%以上含む混合アルキレンオキサイド鎖でも良い。

【0024】アニオン性の親水性極性基導入源は、活性水素基を1個以上有する有機酸類及び中和剤からなる。有機酸類としては、 α -オキシプロピオン酸、オキシコハク酸、ジオキシコハク酸、 ϵ -オキシプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ヒドロキシ酢酸、 α -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキステアリン酸、リシノール酸、リシノエライジン酸、リシノステアロール酸、サリチル酸、マンデル酸等、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸をヒドロキシル化したヒドロキシ脂肪酸、グルタミン、アスパラギン、リジン、ジアミノプロピオン酸、オルニチン、ジアミノ安息香酸、ジアミノベンゼンスルホン酸等のジアミン型アミノ酸、グリシン、アラニン、グルタミン酸、タウリン、アミノカプロン酸、アミノ安息香酸、アミノイソフタル酸、スルファミン酸などのモノアミン型アミノ酸等、又は2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等のカルボン酸含有ポリオール、イミノジ酢酸とグリンドールの付加物、5-ヒドロキシスルホイソフタル酸を用いたポリエステルポリオール、カルボン酸含有ポリオールを開始剤としたポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオールとカルボン酸含有ポリオールとのエステル交換物が挙げられる。また、前述した高分子ポリオールや低分子ポリオール等のポリオール類やポリアミン類と、ポリカルボン酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を含有するハーフエステル混合物やハーフアミド混合物も使用可能である。特に、無水ピロメリット酸等の酸無水物にポリオールを付加させた場合は、2個のカルボン酸が生成するため、ポリエステルポリオールの分子鎖内に親水性極性基を導入できる。その他のアニオン性親水基として、リン酸等が挙げられる。

【0025】中和剤としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら有機酸類及び中和剤は、それぞれ単独又は2種以上の混合物でも使用することができる。

【0026】カチオン性極性基導入源はイソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個以上含有する3級アミンと、無機酸、有機酸、4級化剤から選択されるものか

らなる。3級アミンとしては、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン又は炭素数が2より大きいアルキル鎖を有するN-アルキルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、N, N'-ジヒドロキシエチルピペラジン、トリエタノールアミン、トリスイソプロパノールアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N-メチルピペラジン(3-アミノプロピル)-アミン、N-メチルピペラジン(2-アミノプロピル)-アミン等が挙げられる。

【0027】無機及び有機酸としては、塩酸、酢酸、乳酸、シアノ酢酸、リン酸及び硫酸等が挙げられる。4級化剤としては、硫酸ジメチル、塩化ベンジル、プロモアセトアミド、クロロアセトアミド、または、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル等のハロゲン化アルキルが挙げられる。また、その他のカチオン性親水性極性基含有化合物として、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、ピリジニウム塩等のカチオン性化合物が挙げられる。

【0028】また、第3級アミン含有ポリオールとスルホベタインとの反応物等の両性化合物も使用できる。

【0029】前記親水性極性基導入源のうちで、耐候性、製造法等を考慮した場合、アニオン系の親水性極性基であるカルボン酸含有低分子ポリオールと、アミン系の中和剤の組み合わせが好ましく、特に2, 2-ジメチロールプロピオン酸及び/又は2, 2-ジメチロールブタン酸と、トリエチルアミンの組み合わせが好ましい。

【0030】前記アニオン性及びカチオン系の親水性極性基は、最終的には塩の形でポリウレタン樹脂中に導入するが、中和してから樹脂中に導入しても良いし、極性基を樹脂中に導入してから中和しても良い。

【0031】ノニオン系の親水性極性基導入量は、ポリウレタン樹脂中に0.1~40重量%、アニオン系やカチオン系の親水性極性基導入量は、0.1~1.0mmol/gが良く、好ましい量は、ノニオン系では、1~30重量%、アニオン系及びカチオン系では、0.2~0.8mmol/gである。各々の親水性極性基導入量が下限未満の場合は、ポリウレタン系樹脂の水分散安定性が悪くなる。また、親水性極性基導入量が上限を越える場合は、塗膜の耐水性が悪くなる。

【0032】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物には、必要に応じて反応停止剤を用いても良い。反応停止剤として具体的には、メタノール、エタノール、プロパノールのようなモノアルコール類、エチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンのような1級及び2級のモノアミン類、先述したモノアルコール類等がある。

【0033】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物の製造方法としては、活性水素基含有化合物過剰

10

20

30

40

50

の雰囲気中で反応させるワンショット法や、活性水素化合物と有機ジイソシアネートとをイソシアネート基過剰で反応させてイソシアネート基末端ブレポリマーを合成しておき、その後、活性水素化合物を反応させるブレポリマー法等、公知の方法にて製造できる。また、樹脂を合成後水分散しても良いし、イソシアネート基末端ブレポリマーを乳化すると同時に、又は、乳化後、活性水素記含有化合物を反応させる方法でも得られる。有機溶剤を用いる場合は製造後除去しても良いし、残留したままでも良いが、安全衛生等を考慮した場合、除去したほうが好ましい。

【0034】有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール（コスモ石油製の芳香族系炭化水素溶剤）、ソルベッソ（エクソン化学製の芳香族系炭化水素溶剤）等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は1種または2種以上使用することができる。

【0035】ワンショット法の場合、イソシアネート基/活性水素基の比は、モル比で0.5~1未満であり、好ましくは、0.7~1未満である。0.5未満の場合は、ポリウレタン樹脂の分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合は、樹脂を合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

【0036】ブレポリマー法の場合、ブレポリマー合成時のイソシアネート基/活性水素基の比は1.1~5.0であり、好ましくは1.1~4.0である。1.1未満の場合は、ブレポリマーの分子量が大きくなりすぎ、粘度が大きすぎるため、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を超える場合は、接着性に乏しくなる。

【0037】本発明に使用するイソシアネート基含有ブレポリマーや、ポリウレタン樹脂を合成する際の反応触媒としては、公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジブチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。

【0038】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物には、必要に応じて水系システムで慣用される添加剤及び助剤を使用できる。例えば、顔料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無

機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒などを添加することができる。

【0039】本発明のポリウレタン系エマルジョン組成物は、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等である。

【0040】本発明の水性エマルジョン塗料は、本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物に顔料や染料を仕込み、固形分や粘度調整のための水、表面張力調整のためのイソプロパノールやN-メチルピロリドンのような有機溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺動剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤を配合し、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。得られた塗料は、刷毛、スプレー等を用いて塗布される。なお、必要に応じて、塗布直前に硬化剤を添加して用いても良い。具体的な硬化剤としては、日本ポリウレタン工業製のアクアネート-100、-200等のようなポリイソシアネート系の硬化剤がある。

【0041】

【発明の効果】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物及びこれを用いた塗料は、特定のポリエステルポリオールを使用することにより、密着性、耐アルカリ性、他樹脂との相溶性等、優れた性能を発揮した。また、この水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を用いた塗料は、塗膜外観、柔軟性等が良好であった。

【0042】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0043】[ポリエステルポリオールの合成例]

合成実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた反応器に、エチレングリコール28部、ネオペンチルグリコール416部、アゼライン酸371部、イソフタル酸327部を仕込み、180℃で5時間反応後、さらに200℃で2~10mmHgの減圧度で反応させ、水酸基価55.6mg KOH/g、酸価0.5mg KOH/gのポリエステルポリオールPES-1を得た。

【0044】合成実施例2、3及び合成比較例1~3
実施例1と同様の方法でポリエステルポリオールPES-2~5を製造した。使用した原料及びスペックを表1に示す。

【0045】

【表1】

		合成実施例			合成比較例	
		1	2	3	1	2
低分子ポリオール (部)	EG	28	30	98	—	170
	NPG	416	452	164	—	284
	BD	—	—	—	487	—
	HD	—	—	186	—	—
ジカルボン酸 (部)	AzA	371	—	199	—	—
	AA	—	316	154	—	725
	IPA	327	359	351	708	—
△水(部)		△142	△157	△152	△195	△179
酸価(mgKOH/g)		0.5	0.8	0.6	0.9	0.2
水酸基価(mgKOH/g)		55.6	55.3	111.6	55.2	112.0
粘度(cP/75℃)		6,800	14,000	2,200	740	500
ポリエステルポリオール		PES-1	PES-2	PES-3	PES-4	PES-5

【0046】表1において

EG : エチレングリコール

NPG : ネオペンチルグリコール

BD : 1, 4-ブタンジオール

HD : 1, 6-ヘキサジオール

AzA : アゼライン酸

AA : アジピン酸

IPA : イソフタル酸

△ : 反応系外に移行(この場合は、脱水)

【0047】[水性ポリウレタンエマルジョンの合成例]

実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた反応器に、PES-1を343部、イソホロンジイソシアネート(IPDIと略称する)を126部、ジブチルチンジラウレート(DBTDLと略称する)を0.03部仕込み、80℃で2時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却した後、2, 2-ジメチロールプロピオン酸を23.5部、トリエチルアミンを17.7部、アセトンを194部を加えて3時間反応させた。さらにこの反応液にアセトンを216部を加えて30℃まで冷却し、イソホロンジアミン(IPDAと略称する)が35.4部、モノエタノールアミン(MEAと略称する)が1.34部、イソプロピルアルコール(IPAと略称する)が102部、水が777部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分40.5%、粘度80cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-1を得た。

【0048】実施例2

実施例1と同様な反応器に、PES-2を347部、水素添加キシレンジイソシアネートを68.0部、DBTDLを0.03部を仕込み、80℃で2時間反応させ

た。次いでこの反応液を50℃まで冷却し、2, 2-ジメチロールブタン酸を13.0部、トリエチルアミンを8.85部、アセトンを175部を加えて3時間反応させた。さらにこの反応液にアセトン172部を加えて30℃まで冷却した後、IPDAが14.2部、MEAが0.535部、IPAが86.8部、水が655部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分42.0%、粘度900cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-2を得た。

【0049】実施例3

実施例1と同様な反応器に、PES-3を179部、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートを174部、DBTDLを0.02部を仕込み、80℃で2時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却し、2, 2-ジメチロールプロピオン酸を35.2部、トリエチルアミンを26.6部、アセトン140部を加えて3時間反応させた。さらにこの反応液にアセトン187部を加え、30℃まで冷却した後、水素添加ジフェニルメタンジアミンが45.5部、MEAが1.39部、IPAが81.7部、水が989部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分29.7%、粘度2000cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-3を得た。

【0050】実施例4

実施例1と同様な反応器に、PES-1を196部、ネオペンチルグリコールを52.0部、2, 2-ジメチロールブタン酸を14.8部、IPDIを153部、アセトンを145部、DBTDLを0.02部を仕込み、50℃で10時間反応させた。次いでこの反応液にトリエチルアミンを10.1部、アセトンを209部を加えた後、水960部を加えて高速攪拌し、この液よりアセト

ンを留去して、固形分30.2%、粘度800cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-4を得た。

【0051】比較例1

実施例1と同様な反応器に、PES-4を345部、2,4-トルエンジイソシアネートを70.1部、DBTDLを0.03部を仕込み、80℃で1時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却した後、2,2-ジメチロールプロピオン酸を23.5部、アセトンを170部を加えて3時間反応させた。さらにこの反応液にトリエチルアミン17.7部、アセトン174部を加え、30℃まで冷却し、IPDAが8.49部、MEAが0.320部、IPAが86.0部、水が654部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分39.8%、粘度1000cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-5を得た。

【0052】比較例2

実施例1と同様な反応器に、PES-5を249部、ネオペンチルグリコールを26.0部、2,2-ジメチロールプロピオン酸を33.0部、IPDIを166部、アセトンを340部、DBTDLを0.05部を仕込み、50℃で10時間反応させた。次いでこの反応液にトリエチルアミンを25.2部、アセトンを85部を加

えた後、水1167部を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンを留去して、固形分30.1%、粘度500cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-6を得た。

【0053】比較例3

実施例1と同様な反応器に、ポリオキシプロピレングリコール（水酸基価56.1）を346部、IPDIを76.2部、DBTDLを0.03部を仕込み、80℃で2時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却した後、2,2-ジメチロールプロピオン酸を23.5部、トリエチルアミンを17.7部、アセトンを174部を加えて3時間反応させた。さらにこの反応液にアセトンを181部を加え、30℃まで冷却し、IPDAが14.2部、MEAが0.535部、IPAが88.6部、水が673部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分40.3%、粘度200cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョン組成物PU-7を得た。

【0054】実施例1～4及び比較例1～3得られた、PU-1～7に使用した原料及び結果を表2、3に示す。

【0055】

【表2】

		実施例			
		1	2	3	4
特定ポリエス	PES-1	343	—	—	196
テルポリオール (部)	PES-2	—	347	—	—
	PES-3	—	—	179	—
有機ポリ イソシアネート (部)	IPDI	128	—	—	153
	H ₆ XDI	—	68	—	—
	H ₁₂ MDI	—	—	174	—
DBTDL (部)		0.03	0.03	0.02	0.02
親水性極性基及 び活性水素基含 有化合物 (部)	DMPA	23.5	—	35.2	—
	DMBA	—	13.0	—	14.8
活性水素基 含有化合物 (部)	NPG	—	—	—	52.0
	IPDA	35.4	14.2	—	—
	H ₁₂ MDA	—	—	45.5	—
	MEA	1.34	0.535	1.39	—
TEA (部)		17.7	8.85	26.6	10.1
アセトン (部)		410	347	327	354
IPA (部)		102	86.8	81.7	—
水 (部)		777	655	989	960
△アセトン (部)		△410	△347	△327	△354
△IPA (部)		△102	△86.8	△81.7	—
固形分 (%)		40.5	42.0	29.7	30.2
粘度 (cP/25℃)		80	900	2,000	800
水性ポリウレタン系 エマルジョン組成物		PU-1	PU-2	PU-3	PU-4

		比較例		
		1	2	3
ポリオール (部)	PES-4	345	-	-
	PES-5	-	249	-
	PPG-2000	-	-	346
有機ポリ イソシアネート (部)	TDI	70.1	-	-
	IPDI	-	166	76.2
DBTDL (部)		0.03	0.05	0.03
親水性極性基及 び活性水素基含 有化合物 (部)	DMPA	23.5	33.0	23.5
活性水素基 含有化合物 (部)	NPG	-	26.0	-
	IPDA	8.49	-	14.2
	MEA	0.320	-	0.535
TEA (部)		17.7	25.2	17.7
アセトン (部)		344	425	355
IPA (部)		86.0	-	88.6
水 (部)		654	1116	673
△アセトン (部)		△344	△425	△355
△IPA (部)		△86.0	-	△88.6
固形分 (%)		39.8	30.1	40.3
粘度 (cP/25℃)		1,000	500	200
水性ポリウレタン系 エマルジョン組成物		PU-5	PU-6	PU-7

【0057】表2、3において

IPDI : イソホロンジイソシアネート
H₆XDI : 水素添加キシリレンジイソシアネート
H₁₂MDI : 水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート
DBTDL : ジブチルチンジラウレート
DMPA : ジメチロールプロピオン酸
DMBA : ジメチロールブタン酸
NPG : ネオペンチルグリコール
IPDA : イソホロンジアミン
H₁₂MDA : 水素添加ジフェニルメタンジアミン
MEA : モノエタノールアミン
TEA : トリエチルアミン
IPA : イソプロピルアルコール
△ : 反応系外に移行 (この場合は、脱溶剤)
PPG-2000 : ポリオキシプロピレングリコール
(数平均分子量 約2000)
TDI : 2, 4-トリレンジイソシアネート

【0058】〔塗膜作成〕

実施例5

PU-1を100部、N-メチル-ピロリドン8部を配合し、クリアー塗料を調製した。この塗料を用いて、白色軟鋼板にバーコーターで乾燥塗膜30~40μになる

ように塗装した。塗装後、80℃で20分間、さらに室温で5時間静置して塗装サンプルを作成した。

【0059】実施例6~8、比較例4~6

PU-1の代わりにPU-2~7を用いてクリアー塗料を調製した。これらの塗料を実施例5と同様の方法で塗

装サンプルを作成した。

【0060】実施例5～8及び比較例4～6における塗膜の柔軟性、耐アルカリ性を評価した。柔軟性については、温冷繰り返し試験にて評価した（塗膜を-20℃で1時間、50℃で1時間放置する試験を1サイクルとし、10サイクル後の塗膜外観を評価）。耐アルカリ性は、試験片を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に浸し、この状態で室温にて24時間静置し、JIS K-5400の基盤目試験にて評価した。実施例5～8及び比較例4～6の塗膜の評価を表4に示す。

【0061】

【表4】

			柔軟性	耐アルカリ性
実 施 例	1	PU-1	○	8
	2	PU-2	○	8
	3	PU-3	○	8
	4	PU-4	○	10
比 較 例	1	PU-5	×	8
	2	PU-6	○	4
	3	PU-7	○	2

【0062】【他樹脂との相溶性】

応用実施例1

アクロナール YJ-2730D（アクリルエマルジョン、三菱化学BASF製）／PU-1＝100／10（固形分換算比）に混合したものにキョウワノール M

（造膜助剤 協和発酵工業製）を全固形分に対して10部添加した。この混合エマルジョンを用いて厚さ100μ（ドライ）のフィルムを作成した。キャスト条件は、室温×10分＋80℃×30分＋室温×2日である。得られたキャストフィルムをJIS K-6301記載の2号ダンベルに打ち抜いて試験片とした。

【0063】応用実施例2～4、応用比較例1～3 PU-1の代わりにPU-2～7を用いてキャストフィルムを作成して、JIS K-6301記載の4号ダンベルに打ち抜いて試験片とした。

【0064】得られた試験片は、引張り速度200mm／分にて引張り試験を行い、伸びを測定した。（ポリウレタン系樹脂とアクリル樹脂との相溶性は、伸びがあるほど良好となる。）表5に伸び測定結果を示す。

【0065】

【表5】

			伸び（％）
応 用 実 施 例	1	PU-1	300
	2	PU-2	350
	3	PU-3	250
	4	PU-4	350
応 用 比 較 例	1	PU-5	150
	2	PU-6	150
	3	PU-7	100